

Определение примесей в растительных жирных маслах

А.М. Калинин, Н.П. Антонова, С.С. Прохвятилова, Е.П. Шефер

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Научный центр экспертизы средств медицинского применения»
Министерства здравоохранения Российской Федерации, 127051, Москва, Россия

Резюме: В обзоре дана обобщенная информация о возможных примесях, определяемых в растительных жирных маслах с учетом требований проекта общей фармакопейной статьи «Масла жирные растительные» и действующих на территории РФ ГОСТов. Кратко описаны методы, применяемые для определения примесей мыл, неомыляемых веществ, остаточных органических растворителей, летучих веществ, посторонних жирных масел, альдегидов, воды, белков, парафина, воска, смоляных и минеральных масел, тяжелых металлов, фосфорсодержащих веществ, цианидов, синильной кислоты.

Ключевые слова: растительные масла; жирные масла; примеси; экспертиза лекарственных средств.

Библиографическое описание: Калинин АМ, Антонова НП, Прохвятилова СС, Шефер ЕП. Определение примесей в растительных жирных маслах. Вестник Научного центра экспертизы средств медицинского применения 2015; (4): 51–53.

DETERMINATION OF IMPURITIES IN FIXED VEGETABLE OILS

A.M. Kalinin, N.P. Antonova, S.S. Prokhvatilova, E.P. Shefer

Federal State Budgetary Institution
«Scientific Centre for Expert Evaluation of Medicinal Products»
of the Ministry of Health of the Russian Federation, 127051, Moscow, Russia

Abstract: The review contains summary information about possible impurities, determination of which is described by draft monograph «fixed vegetable oils» and state standards of Russian Federation. The review briefly describes methods for determination of soaps, unsaponifiable components, residual solvents, volatile compounds, foreign fatty oils, aldehydes, moisture, proteins, paraffin, wax, tar and mineral oils, heavy metals, phosphorus-containing substances, cyanides and hydrogen cyanides.

Key words: vegetable oils; fixed oils; impurities; drug expertise.

For citation: Kalinin AM, Antonova NP, Prokhvatilova SS, Shefer EP. Determination of impurities in fixed vegetable oils. Scientific Centre for Expert Evaluation of Medicinal Products Bulletin 2015; (4): 51–53.

Растительные жирные масла (далее – РЖМ) – это смеси триацилглицеридов, добываемые из растительного сырья [1, 2]. Триацилглицериды представляют собой сложные эфиры глицерина с жирными кислотами. При комнатной температуре РЖМ жидкую (персиковое, миндальное, подсолнечное масло) или твердую (плотную) консистенцию (масло какао) [1].

Если РЖМ обладают собственной фармакологической активностью, то их применяют как самостоятельные лекарственные препараты. Если РЖМ фармакологически индифферентны, их используют в качестве растворителей для неполярных и малополярных веществ, например, камфоры, ментола, витаминов А, D и Е. РЖМ могут входить в состав мазей, линиментов, суппозиторий и инъекционных растворов [3, 4]. Исходя из этого, к качеству РЖМ, в том числе к содержанию примесей, предъявляются соответствующие требования.

Сырое растительное масло содержит около 2% веществ, не являющихся глицеридами. К этим веществам относятся фосфолипиды, токоферолы, стеролы, смолы, углеводороды, пестициды, белки, металлы и пигменты, такие как госсипол, каротин и хлорофилл [5], свободные жирные кислоты.

Состав триацилглицеридов и примесей зависит от вида лекарственного растительного сырья. К факторам, влияющим на состав РЖМ, относятся: климатические условия, тип почвы, сезон созревания, возраст растения, его состояние, микробиологические условия, генетические вариации [5].

РЖМ, получаемые с использованием различающихся технологий производства, отличаются по составу посторонних примесей.

В проект ОФС «Масла жирные растительные» (далее – проект ОФС «МЖР») включены следующие показатели для оценки содержания примесей: «Мыла», «Неомыляемые вещества», «Остаточные органические растворители», «Летучие вещества», «Посторонние жирные масла», «Альдегиды», «Вода, белки», «Парафин, воск, смоляные и минеральные масла», «Тяжелые металлы», «Фосфорсодержащие вещества», «Цианиды, синильная кислота», «Перекисное число», «Анизидиновое число», «Кислотное число» [1].

Мыла (натриевые соли жирных кислот) могут оставаться после очистки масла. Согласно проекту ОФС «МЖР», мыла определяют добавлением фенолфталеина к разбавленному водой остатку после сжигания масла или водному извлечению из него [1]. Водный слой должен оставаться бесцветным. В соответствии с ГОСТ для определения примеси мыл могут использоваться другие методики: титрование спирто-бензинового раствора масла серной или соляной кислотой по метиловому красному; титрование ацетонового раствора масла соляной кислотой по бромфеноловому синему и титрование раствора масла в изопропиловом спирте также по бромфеноловому синему [6].

Термин «Неомыляемые вещества» объединяет все присутствующие в составе РЖМ соединения, не реагирующие со щелочью. Для определения неомыляемых веществ проект ОФС «МЖР» предлагает весовой метод,

при котором масло подвергают щелочному гидролизу, полученную смесь обрабатывают эфиром, из объединенных извлечений эфир отгоняют. Сухой остаток взвешивают [1].

Примесь органических растворителей определяют, если для экстракции масла использовался органический растворитель (органический растворитель используют, когда семена содержат большое количество масла и прессование не позволяет полностью это масло извлечь). После экстракции растворители отгоняют. Согласно ОФС «Остаточные органические растворители», контроль их остаточных количеств может быть осуществлен любыми валированными методами, наиболее часто для этого используют газовую хроматографию [4].

Примеси летучих веществ негативно влияют на вкус и запах масла. По проекту ОФС «МЖР» для их определения используют гравиметрический метод, при котором навеску РЖМ высушивают при 100–105 °С до постоянной массы в заранее высушенном и взвешенном бюксе [1].

Присутствие воды в РЖМ индуцирует гидролиз, который приводит к увеличению количества свободных жирных кислот. Для количественного определения воды, проект ОФС «МЖР» предлагает использовать титрование по методу Карла Фишера [1]. Возможно определение влаги нагревом образца масла в печи до постоянной массы, но при этом будет установлена сумма воды и летучих веществ [7].

Остаток белков по проекту ОФС «МЖР» определяют, добавляя к маслу небольшое количество авиационного бензина [1]. После встряхивания раствор должен быть прозрачным, и в нем не должно наблюдаться образования осадка. Определение основано на разной растворимости масла и примесей.

Полноту очистки от парафина, воска, смоляных и минеральных масел согласно проекту ОФС «МЖР» подтверждают аналогичным методом [1]. Масло нагревают со спиртовым раствором щелочи. В этих условиях чистое масло образует мыла и глицерин, растворимые в воде, в то время как определяемые примеси будут образовывать нерастворимые в воде соединения. К реакционной смеси прибавляют небольшое количество воды, полученная жидкость должна оставаться прозрачной.

Тяжелые металлы определяют согласно ОФС «Тяжелые металлы» ГФ XII. Масло минерализуют и в остатке устанавливают наличие тяжелых металлов посредством реакции образования окрашенных сульфидов и сравнением с эталонным раствором свинца [4].

В жирных маслах, получаемых из семян растений семейства розоцветных, определяют остаточные количества цианидов и синильной кислоты [1]. Метод определения описан в проекте ОФС «МЖР»: он основан на реакции образования берлинской лазури — в конечной смеси не должно наблюдаться голубого или синего окрашивания.

Для части РЖМ отдельно устанавливают примесь фосфорсодержащих веществ в пересчете на стеароолеолецитин. В ГОСТ на определение фосфорсодержащих веществ включены два метода: колориметрия и атомно-абсорбционная спектрометрия. Колориметрический метод основан на переводе фосфора в водорастворимое состояние путем озоления и последующем его определении по голубому молибденовому комплексу [8]. Метод атомно-абсорбционной спектрометрии основан на испа-

рении анализируемой пробы масла в графитовой кювете и последующем измерении резонансного поглощения свободными атомами фосфора на длине волны 213,5 нм [8].

Переокисное число характеризует загрязненность масла гидропероксидами, образующимися при окислении ненасыщенных жирных кислот кислородом. Оно является характеристикой ранней стадии порчи масла [5] и определяется титрованием йодидом натрия [3].

Анизидиновое число описывает загрязненность альдегидами, образующимися при окислении гидропероксидов. Оно характеризует позднюю стадию порчи масла [5]. Его определяют с помощью цветной реакции взаимодействия альдегидов с п-анизидином. По интенсивности желтого окрашивания устанавливают степень окисления жирных кислот.

Альдегиды также определяют реакцией с флороглюцином [1]. Розовое или красное окрашивание служит индикатором наличия альдегидов.

Кислотное число показывает количество свободных жирных кислот и других нейтрализуемых щелочью примесей. Свободные жирные кислоты ухудшают органолептические свойства масла. Они образуются при гидролизе триацилглицеридов и указывают на протекающие в масле процессы порчи. Сущность методов определения свободных жирных кислот заключается в растворении определенной массы РЖМ в растворителях или смеси растворителей с последующим титрованием водным или спиртовым раствором гидрооксида калия или гидрооксида натрия [9, 10].

Определение примеси посторонних жирных масел оговаривается в частных фармакопейных статьях.

Например, в миндальном и персиковом маслах устанавливают примеси кунжутного, арахисового и хлопкового масел [3]. Масло омыляют, нейтрализуют по фенолфталеину и выдерживают 10 минут при 15 °С. Фильтруют и выдерживают фильтрат еще 30 минут при 10 °С. Осадок или опалесценция свидетельствуют о наличии примеси посторонних жирных масел.

Раствор масла какао в эфире должен оставаться прозрачным при комнатной температуре в течение 24 часов [3]. Касторовое масло при 20 °С должно полностью растворяться в равном объеме 95% спирта [3].

В ГОСТ на метод определения жирнокислотного состава в РЖМ включен газохроматографический метод [11]. При использовании метода ГЖХ триацилглицериды превращают в летучие соединения (метилловые или этиловые эфиры жирных кислот) и далее анализируют с использованием стандартных образцов.

В Европейскую фармакопею включена общая статья на определение посторонних жирных кислот методом тонкослойной хроматографии [12]. Для испытания образец масла подвергают щелочному гидролизу, подкисляют и извлекают жирные кислоты эфиром, эфир отгоняют, остаток растворяют в хлороформе. Для приготовления раствора стандартного образца аналогичные операции повторяют со смесью кукурузного и рапсового масел. На хроматограмме устанавливают наличие олеиновой, линолевой (у некоторых масел также линоленовой) кислот и отсутствие эруковой кислоты.

Примеси посторонних жирных масел устанавливают также методом высокоэффективной жидкостной хроматографии по триацилглицеридному составу РЖМ [13]. Испытуемый раствор готовят, растворяя РЖМ в ацетоне или смеси ацетона с хлороформом. В качестве стан-

дартных образцов используют доступные триацилглицериды, например, трипальмитин, тристеарин, триолеин, трилинолен и др., либо другое РЖМ с известным составом, например, соевое масло.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что примеси, определяемые в РЖМ, имеют разное происхождение. Они образуются как во время жизнедеятельности растения и извлекаются вместе с маслом, так и возникают непосредственно во время извлечения, очистки масла, в процессе хранения и транспортировки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Масла жирные растительные. Проект общей фармакопейной статьи [Интернет]. 2015 [cited 2015 Aug 10]. Available from: <http://www.rosminzdrav.ru/ministry/61/11/materialy-po-deyatelnosti-deparatamenta/stranitsa-856/spisok-obschih-farmakopeynyh-statей>.
2. Тютюнников БН, Бухшта ЗИ, Гладкий ФФ и др. Химия жиров. 3-е изд. М.: Колос; 1992.
3. Государственная фармакопея СССР. 10-е изд. М.: Медицина; 1968.
4. Государственная фармакопея РФ. 12-е изд. Часть 1. М.: Научный центр экспертизы средств медицинского применения; 2007.
5. O'Brien RD. Fats and oils: formulating and processing for applications. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press LLC; 2004.
6. ГОСТ 5480-59. Масла растительные и натуральные жирные кислоты. Методы определения мыла.
7. American oil and chemists' society. The official methods and recommended practices of the American oil chemists' society. 4th ed. Champaign, IL: AOCS Press; 1994.
8. ГОСТ 31753-2012. Масла растительные. Методы определения фосфорсодержащих веществ. М.: Стандартинформ; 2013.
9. Государственная фармакопея СССР. 11-е изд. Вып. 1. М.: Медицина; 1987.
10. ГОСТ 31933-2012. Масла растительные. Методы определения кислотного числа. М.: Стандартинформ; 2014.
11. ГОСТ 30418-96. Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава.
12. European Pharmacopoeia. 8th ed. [Internet]. 2015 [cited 2015 Aug 31]. Available from: <http://online.edqm.eu/entry.htm>
13. Dieffenbacher A, Pocklington WD. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. Oxford: Blackwell Science; 1992.

ОБ АВТОРАХ:

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научный центр экспертизы средств медицинского применения» Министерства здравоохранения Российской Федерации. Российская Федерация, 127051, Москва, Петровский бульвар, 8.
Калинин Артем Михайлович. Эксперт 1-й категории лаборатории фитопрепаратов и гомеопатических средств.
Антонова Наталья Петровна. Начальник лаборатории фитопрепаратов и гомеопатических средств, канд. биол. наук.
Прохватилова Светлана Степановна. Главный эксперт лаборатории фитопрепаратов и гомеопатических средств, канд. фарм. наук.
Шефер Елена Павловна. Главный эксперт лаборатории фитопрепаратов и гомеопатических средств, канд. фарм. наук.

АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ:

Калинин Артем Михайлович; kalinin@expmed.ru

Статья поступила 16.10.2015 г.

Определение примесей в РЖМ необходимо для оценки полноты очистки масла от нежелательных веществ, обнаружения продуктов, подвергшихся разложению, и выявления фальсифицированных масел.

Для этих целей используют весь спектр аналитических методов испытаний: качественные реакции, титрование, гравиметрию, колориметрию, атомно-абсорбционную спектрометрию, тонкослойную хроматографию, газовую и высокоэффективную жидкостную хроматографию.

REFERENCES

1. Fixed vegetable oils. Draft monograph [Internet]. 2015 [cited 2015 Aug 10]. Available from: <http://www.rosminzdrav.ru/ministry/61/11/materialy-po-deyatelnosti-deparatamenta/stranitsa-856/spisok-obschih-farmakopeynyh-statей> (in Russian).
2. Tyutyunnikov BN, Buhshita ZI, Gladkiy FF et al. Chemistry of fats. 3rd ed. Moscow: Kolos; 1992 (in Russian).
3. The State Pharmacopoeia of USSR. 10th ed. Moscow: Meditsina; 1968 (in Russian).
4. The State Pharmacopoeia of Russian Federation. 12th ed. V. 1. Moscow: Federal State Budgetary Institution «Scientific Centre for Expert Evaluation of Medicinal Products» of the Ministry of Health of the Russian Federation; 2007 (in Russian).
5. O'Brien RD. Fats and oils: formulating and processing for applications. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press LLC; 2004.
6. State Standard 5480-59. Vegetable oils and natural fatty acids. Methods for determination of soaps (in Russian).
7. American oil and chemists' society. The official methods and recommended practices of the American oil chemists' society. 4th ed. Champaign, IL: AOCS Press; 1994.
8. State Standard 31753-2012. Vegetable oils. Methods for determination of phosphorus-containing substances. Moscow: Standartinform; 2014 (in Russian).
9. The State Pharmacopoeia of USSR. 11th ed. V. 1. Moscow: Meditsina; 1987 (in Russian).
10. State Standard 31933-2012. Vegetable oils. Methods for acid number determination. Moscow: Standartinform; 2014 (in Russian).
11. State Standard 30418-96. Vegetable oils. Method for determination of fatty acid composition (in Russian).
12. European Pharmacopoeia. 8th ed. [Internet]. 2015 [cited 2015 Aug 31]. Available from: <http://online.edqm.eu/entry.htm>
13. Dieffenbacher A, Pocklington WD. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. Oxford: Blackwell Science; 1992.

AUTHORS:

Federal State Budgetary Institution «Scientific Centre for Expert Evaluation of Medicinal Products» of the Ministry of Health of the Russian Federation, 8 Petrovsky Boulevard, Moscow, 127051, Russian Federation.
Kalinin AM. 1st category expert of Laboratory of herbal medicines and homeopathic medicines.
Antonova NP. Head of Laboratory of herbal medicines and homeopathic medicines. Candidate of Biological Sciences.
Prokhvatilova SS. Chief expert of Laboratory of herbal medicines and homeopathic medicines. Candidate of Pharmaceutical Sciences.
Shefer EP. Chief expert of Laboratory of herbal medicines and homeopathic medicines. Candidate of Pharmaceutical Sciences.

Принята к печати 26.10.2015 г.